

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62218

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 71/02
C 0 8 K 5/56

識別記号 L QD

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-232519

(22)出願日 平成5年(1993)8月25日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 渡部 崇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 早川 聖子
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 土居 孝夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】数平均分子量20000のポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらにメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.3個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体を得た。該有機重合体に対し、炭酸カルシウム、酸化チタンおよびジブチルスズジラウレートを加えてさらに混練し組成物を得た。

【効果】優れた伸びと強度物性と低い粘度を有する硬化性組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主鎖が複合金属シアン化物錯体(D)を触媒とし、一分子当たり少なくとも3個の水酸基を有する開始剤(E)にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(F)からなり、下記一般式(1)で示されるケイ素含有基を全分子平均で一分子当たり0.3個以上有する有機重合体(A)、充填剤(B)および硬化触媒(C)を主成分としてなる室温硬化性組成物。

-S_iX_aR¹_{3-a} . . . (1)

(式中R¹は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基。Xは加水分解性基。aは1、2または3。)

【請求項2】複合金属シアン化物錯体(D)が亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】アルキレンオキシドがエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項1の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば変成シリコーン系樹脂として知られるような、末端に加水分解性珪素基を有する各種の化合物の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】これらは、配合時、および使用時に適度な粘度を有することが望ましく、更に、硬化物の力学特性、特に柔軟性に富むゴム弾性を発現させるためには、一定の分子量を有することが望ましい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そのような末端加水分解性ケイ素基を有する公知の重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。特に主鎖として多官能のポリエーテル化合物を用いるものについては特開昭59-230024号公報等に提案されている。

【0005】しかし、比較的低分子量のポリエーテル化合物を多官能性ハロゲン化合物でつなぎあわせて高分子量化した後加水分解性ケイ素基を導入するこれらの方法によるものは、反応が多段階になること、多量の塩が副生すること、分子量分布(M_w/M_n)がかなり広がってしまいかなり高粘度になること、逆に重合体の粘度を低くしようとした場合、低分子量体の含有量が多くなることから硬化物の伸びが低下するなどの欠点があった。また、多官能化することにより、架橋がかかり易くなる

ため、この方法により実際に望ましい高分子量のポリエーテル化合物を得るのは困難であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解消しようとするものであり、主鎖が複合金属シアン化物錯体(D)を触媒とし、一分子当たり少なくとも3個の水酸基を有する開始剤(E)にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(F)からなり、下記一般式(1)で示されるケイ素含有基を全分子平均で一分子当たり0.3個以上有する有機重合体(A)、充填剤(B)および硬化触媒(C)を主成分としてなる室温硬化性組成物を提供しようとするものである。

-S_iX_aR¹_{3-a} . . . (1)

(式中R¹は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基。Xは加水分解性基。aは1、2または3。)

【0007】本発明において有機重合体(A)の主鎖として用いるポリオキシアルキレン重合体(F)は、複合金属シアン化物錯体(D)を触媒とし、一分子当たり少なくとも3個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0008】複合金属シアン化物錯体(D)を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体よりM_w/M_nが狭く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体(F)を得ることが可能である。さらに好ましいことに、ポリオキシアルキレン重合体(F)の官能基数は開始剤(E)の水酸基の数により任意にコントロールすることが可能であるが、分子量を同等にした場合、多官能であるほど粘度が低くなる。

【0009】また、有機重合体(A)の配合後の硬化体の物性は、ポリオキシアルキレン重合体(F)の官能基数によらずケイ素含有基の含有量により自由にコントロールすることが可能である。そのため、強度や伸び等の物性が同じで、低粘度の有機重合体(A)を用いた組成物を得ることができる。本発明に使用する開始剤(E)の一分子当たりの水酸基の数は3個以上であるが、これら、粘度、強度と伸び等の物性のバランスから3~6個であることが好ましい。

【0010】複合金属シアン化物錯体(D)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはグライム、ジグライム等が好ましく、錯体の製造時の取扱から中でもグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報に記載されているターブタノールが好ましい。

【0011】ポリオキシアルキレン重合体 (F) としてはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物およびまたはこれらの共重合体が挙げられる。特に好ましいポリオキシアルキレン重合体は、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。

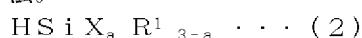
【0012】一般式 (1) 中の R^1 は炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは非置換の 1 価の有機基であり、好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0013】一般式 (1) 中の X は加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ヒドリド基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は 6 以下が好ましく、特に 4 以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数 4 以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロボキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。

【0014】一般式 (1) 中の a は 1、2 または 3 であり、特に 2 または 3 であることが好ましい。

【0015】次に有機重合体 (A) の製造方法について説明する。本発明における有機重合体 (A) は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体 (F) の末端にケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。このような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟さを保持し、シーリング材、接着剤などへ利用する場合、好ましい特性を備えている。

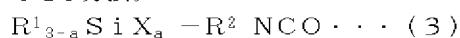
【0016】(イ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと一般式 (2) で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。)

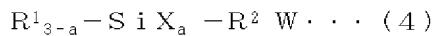
ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0017】(ロ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に一般式 (3) で表される化合物を反応させる方法。



(式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。 R^2 は炭素数 1 ~ 17 の 2 値炭化水素基。)

【0018】(ハ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリエンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式 (4) で表される珪素化合物の W 基を反応させる方法。



(式中 R^1 、 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基 (1 級または 2 級) から選ばれた活性水素含有基。)

【0019】(ニ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、 W がメルカプト基である一般式 (4) で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0020】ケイ素含有基数は全分子平均で一分子当たり 0.3 個以上である。

【0021】本発明における有機重合体 (A) としては、数平均分子量 5000 ~ 30000 の有機重合体が使用できる。有機重合体 (A) の数平均分子量が 5000 より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が 30000 を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に 8000 ~ 30000 が好ましい。また、用途によっては硬化体の物性をコントロールするために、3 個以下の水酸基を有する開始剤を用いた同様の有機重合体との混合物で使用することもできる。

【0022】本発明では有機重合体を硬化させるために硬化触媒 (B) が必須である。硬化触媒 (B) を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応は有意な反応速度を得ることができない。

【0023】硬化触媒 (B) としては、加水分解性ケイ素基の加水分解および縮合反応の触媒として公知の化合物が使用できる。すなわち、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のごときカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のごときアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。硬化触媒の使用量としては、有機重合体 (A) 100 重量部に対し、0.001 ~ 10 重量部の範囲で使用するのがよいが、特に、0.01 ~ 5 重量部使用するのが好ましい。

【0024】本発明における充填剤 (C) としては公知の充填剤が使用でき、具体的には、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛、水添ヒマシ油およびシラス

バルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびフィラメント等の繊維状充填剤が使用できる。

【0025】本発明において任意に可塑剤が使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクリジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0026】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤等を含むことができる。添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0027】本発明の室温硬化性樹脂組成物は、室温で湿分存在下で硬化し、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0028】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。最初に参考例1～2により有機重合体(A)の製造例を、次に参考例3～4により、比較例に用いる有機重合体の製造例を示す。

【0029】【参考例1】特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のグリセリンープロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量20000のポリオキシプロピレントリオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.3個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P1)を得た。

【0030】【参考例2】特開平3-72527号公報に記載の方法により、ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量2000

0のポリオキシプロピレンテトラオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.1個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P2)を得た。

【0031】【参考例3】特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコーループロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量20000のポリオキシプロピレンジオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.4個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P3)を得た。

【0032】【参考例4】特公昭60-12363号公報に記載の方法により、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールをトリス(クロロメトキシ)ベンゼンと反応させ、さらに末端水酸基をアリルクロリドと反応させて、末端アリルエーテル基としたのち、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体(P4)を得た。この有機重合体の数平均分子量は8000であった。

【0033】【実施例1、2および比較例1】参考例1～3で合成した有機重合体(P1～P3)100重量部に対し、炭酸カルシウム160重量部、酸化チタン20重量部、ジオクチルフタレート60重量部、水添ヒマシ油5重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1重量部を加え混練した後、ジブチルスズジラウレート1重量部を加えてさらに混練し、厚み2mmのシート状に延ばして、50℃、湿度60%の恒温恒湿槽に7日間おいて養生した。硬化物はJIS3号ダンベルで打ち抜き、物性測定を行った。50%モジュラス(M_{50}) (kg/cm²)、破断時強度(kg/cm²)、破断時伸度(%)、有機重合体粘度(25℃、B型粘度計による)(cps)を表1にまとめる。

【0034】

【表1】

| N.o. | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 |
|----------|-------|------|-------|
| 有機重合体 | P1 | P2 | P3 |
| M_{50} | 1.2 | 1.1 | 1.1 |
| 破断時強度 | 5.2 | 4.9 | 5.4 |
| 破断時伸度 | 720 | 680 | 750 |
| 有機重合体粘度 | 11000 | 8500 | 18000 |

【0035】【比較例2】参考例4で合成した有機重合

体(P4)の粘度は20000cps(測定条件は前記

に同じ) であった。

【0036】

【発明の効果】本発明の複合金属シアン化物錯体触媒を使用して、水酸基を3個以上有する開始剤にアルキレンオキシドを重合して得られたポリオキシアルキレン重合

体を本質的に主鎖に有する、加水分解性ケイ素基含有有機重合体を硬化成分とする室温硬化性組成物は、従来知られている比較的低数平均分子量の重合体を鎖延長して製造する重合体に比較して、優れた伸びと強度物性と低い粘度を有するという効果を有する。